



30 Jahre Moosmonitoring in Deutschland: Neue Entwicklungen und Langzeittrends

Schröder W¹ (Winfried.Schroeder@uni-vechta.de), Dreyer A² (Annekatriin.Dreyer@aneco.de), Nickel S³ (S.Nickel@Planwerk-Nidda.de), Völksen B³ (B.Voelksen@Planwerk-Nidda.de), Wenzel M⁴ (wenzel@iuta.de), Kube C⁴ (kube@iuta.de), Türk J⁵ (jochen.tuerk@uni-due.de), Wolf C⁴ (wolf@iuta.de)

- ¹ Lehrstuhl für Landschaftsökologie, Universität Vechta,
² ANECO Institut für Umweltschutz GmbH & Co, Hamburg
³ PlanWerk Nidda, Beratungsbüro
⁴ Institut für Umwelt & Energie, Technik & Analytik
⁵ Universität Duisburg-Essen

Zusammenfassung

Der deutsche Beitrag zum internationalen Moosmonitoring 2020 umfasste die Bestimmung persistenter organischer Schadstoffe, Mikroplastik, Metalle und Stickstoff in Moosen. Mit TED-GC-MS wurde Mikroplastik von 280 bis 2.400 µg/g Moos nachgewiesen. Der Anteil von Polyethylen (PE) an der Gesamtpolymerbelastung lag bei 82%. Mit Raman-Spektroskopie wurden 24 bis 295 Partikel pro g Moos verschiedenen Polymeren zugeordnet. Dabei dominierte PE mit knapp 50%. Die Gehalte persistenter organischer Schadstoffe bestätigen die Ergebnisse des Moosmonitoring 2015. Dabei lassen sich erstmalig zeitliche Tendenzen erkennen: Für Komponenten, die in beiden Surveys häufig gefunden wurden, sind die Konzentrationen zwischen 2015 und 2020 gesunken. Die Messung von Metallen und Stickstoff belegt Anstiege der Metallbioakkumulation und erhebliche Elementanreicherungen in Wäldern gegenüber ihrem Umland. Die Anreicherungsfaktoren sollten bei Depositionsmodellierungen berücksichtigt werden.

1. Hintergrund und Ziele

Stoffe, die aus natürlichen oder technischen Quellen in die Atmosphäre emittiert werden, lagern sich nach ihrem Transport durch die Atmosphäre infolge Niederschlags (fest, flüssig), Sedimentation und Diffusion an der Erdoberfläche ab. Dort können sich atmosphärisch deponierte Stoffe in Böden und Biomasse anreichern. Für großräumige Untersuchungen atmosphärisch deponierter Stoffanreicherungen sind Moose besonders gut geeignet. Der seit 1990 alle fünf Jahre durchgeführte Moss Survey dient der europaweiten Überprüfung der Ziele des Genfer Luftreinhalteabkommens von 1979 (Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution) durch die Erfassung der Stoffanreicherung in Moosen. Im Vergleich zu Depositionsmessnetzen mit technischen Sammlern können Messnetze mit Bioakkumulatoren wie Moosen räumlich dichtere Daten liefern. Damit erhöht sich die räumliche Differenzierung der Validierung von Depositionskarten, die mit chemischen Transportmodellen berechnet werden.

Die chemische Analytik der in Moosen akkumulierten Stoffe umfasst Metalle (seit 1990), Stickstoff (seit 2005), persistente organische Schadstoffe (POPs, seit 2010) und Mikroplastik (MP, seit 2020) an bis zu 7312 Standorten in Europa, denen

etwa 60 Depositionsmessstellen des europäischen Überwachungs- und Bewertungsprogramms EMEP in ganz Europa gegenüberstehen (Tørseth et al. 2012). Das deutsche Moosmonitoring (MM) erfolgte im Auftrag des Umweltbundesamtes in Forschungs- und Entwicklungsvorhaben und umfasste 592 (MM1990), 1026 (MM1995), 1028 (MM2000), 726 (MM2005), 400 (MM2015) bzw. 26 (MM2020) Moossammelorte (Herpin et al. 1995; Siewers & Herpin 1998; Siewers et al. 2000; Schröder et al. 2002; Pesch et al. 2007; Schröder et al. 2019; Schröder et al. 2024). Dort wurden Proben u.a. von *Pleurozium schreberi* (Brid.) Mitt., *Hypnum cupressiforme* Hedw. s.str. und *Pseudoscleropodium purum* (Hedw.) M.Fleisch (Synonym *Scleropodium purum* Hedw. Limpr.) nach internationalen Vorgaben (ICP Vegetation 2020) gesammelt, präpariert, chemisch auf die zuvor genannten Substanzen (persistente organische Schadstoffe erstmals 2015) analysiert und statistisch ausgewertet. Die dabei erfolgten Qualitätskontrollen wurden dokumentiert. Die jeweiligen Methoden sind in den angegebenen Berichten sowie in den daraus hervorgegangenen Veröffentlichungen beschrieben.

Nach 1990, 1995, 2000, 2005 und 2015 beteiligte sich Deutschland am "Monitoring of atmospheric deposition of heavy metals, nitrogen and POPs in Europe using Bryophytes des "International Cooperative Programme on Effects of Air Pollution on Natural Vegetation and Crops 2020" (MM 2020) (Schröder et al. 2024). Der deutsche Beitrag zum MM2020 wurde vom Umweltbundesamt finanziell gefördert und umfasste zum zweiten Mal nach 2015 die Bestimmung von persistenten organischen Schadstoffen (POPs) und erstmals die Messung von Mikroplastik (MP) in Moosen. Aufgrund der aufwändigeren Analytik für diese neuen Substanzen wurde das zu Grunde gelegte Messnetz von zuletzt 400 Standorten (MM2015) auf 25 (MM2020) reduziert. Die Reduzierung der Moosprobenentnahmestellen basierte auf Entscheidungsmodellen sowie nachbarschafts- und inferenzstatistischen Methoden mit dem Ziel, Verzerrungen und Informationsverluste zu minimieren (Schröder et al. 2024). Hierfür wurde eine transparente Prozedur entwickelt, die auf statistischen Verfahren beruht. Die Messung von Metallen und Stickstoff erfolgte in Eigenleistung.

Moos ist als Biomonitor der Anreicherung von Metallen, Stickstoff und POPs etabliert. Regelmäßig durchgeführtes Monitoring von Moosen zeigt lokale und zeitabhängige Trends der Bioakkumulation atmosphärischer Deposition. Bisher war allerdings noch unklar, ob Moose ebenfalls als Akkumulationsindikator für atmosphärisch deponiertes Mikroplastik genutzt werden können. Die Pilotstudie im MM2020 sollte die Eignung von Moos als Biomonitor auch für die Detektion von MP prüfen.

2. Moosprobenentnahmeorte



Abbildung 1: Typisches Probenmaterial

Die chemische Analyse im MM2020 basierte auf Moosproben, die - je nach dem Analyten - an bis zu 26 Standorten in Deutschland gesammelt wurden.: Für das MM2020-Messnetz sollten als Kriterium der statistikbasierten Auswahl acht Standorte einbezogen werden, an denen im MM2015 (Schröder et al. 2019) Konzentrationen von POPs untersucht wurden. Darüber hinaus sollten zwölf weitere Standorte aus dem Pool der insgesamt 400 Standorte des MM2015 ausgewählt werden. Weitere fünf Standorte des Deutschen Moosmessnetzes 2015 sollten hinzukommen, an denen im Jahr 2020 testweise Moosproben für die Methodenentwicklung zur Probenaufbereitung und für Voruntersuchungen gesammelt werden. Die Auswahl der fünf Teststandorte erfolgte nach den gleichen Kriterien wie bei den 20 Zielstandorten des Monitorings 2020, um die Analysedaten der Testphase für spätere Auswertungen nutzbar zu machen.

Für die Standortwahl anhand einer Vielzahl fachlicher Kriterien wurde für die statistikbasierte Auswahl ein Entscheidungsalgorithmus entwickelt und angewendet. Für ausgewählte Perzentile wurden die entsprechenden Messwerte der gewählten Teilstichproben ($n = 8$ Standorte für die POP- und MP-Analytik im MM2020 mit Werten zu POP aus dem MM2015, $n = 20 =$ o.g. 8 plus 12 neue Standorte für die POP- und MP-Analytik 2020, $n = 25 =$ o.g. 20 plus 5 Standorte mit testweiser Probenentnahme für die Methodenentwicklung zur MP-Analytik) mit derjenigen der Vollstichprobe ($n = 400$ Standorte des MM2015) verglichen und inferenzstatistisch geprüft, ob die Ausdünnung des Stichprobennetzes des MMM2015 ($n = 400$) auf 8, 20 bzw. 25 Standorte zu signifikanten Veränderungen seiner Informationsqualität führt. Im Anschluss an die auf Basis der Vorinfor-

mationen durchgeführte, auf Entscheidungsmodellierung und Statistik basierte Messnetzplanung folgte in einem zweiten Schritt eine expertenbasierte Modifikation des Messnetzes sowohl vor als auch während der Probenentnahme jeweils in Abstimmung mit dem UBA, so dass am Ende des Auswahlprozesses 25 Standorte für die MP-Analytik, 21 Standorte für die POP-Analytik und 26 Standorte für Metalle und Stickstoff beprobt wurden. Dabei wurde für die POP-Analytik bei der expertenbasierten Modifikation ein Standort in Niedersachsen ergänzt und ein Standort im Saarland ersetzt, so dass sieben derjenigen acht Standorte in der Auswahl waren, die schon im Moosmonitoring 2015 beprobt wurden. Die statistikbasierte Standortauswahl für die Metalle und N wurde durch weitere Probenentnahmeflächen in Nordwestdeutschland ergänzt und in Eigenleistung beprobt (insgesamt 26 Standorte).

3. Persistente Organische Schadstoffe und weitere organische Kontaminanten

3.1 Analysenumfang

An insgesamt 21 Standorten wurden verschiedene Gruppen von persistenten organischen Schadstoffen und weitere organische Kontaminanten untersucht. Das Analytenspektrum orientierte sich an der Pilotphase des Moosmonitorings 2015 und umfasste polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), polychlorierte Dibenzodioxine und -furane (PCDD/F), polychlorierte Biphenyle (PCB), bromierte und chlorierte Flammschutzmittel (polybromierte Biphenyle (PBB), polybromierte Diphenylether (PBDE), diverse weitere halogenierte Flammschutzmittel (HFR) und perfluorierte Alkylverbindungen (PFAS). Die Methoden zur Probenvorbereitung und chemischen Analyse entsprachen weitgehend denen des Moosmonitorings 2015. Pestizide wurden in wenigen ausgewählten Proben erstmalig im MM2020 untersucht.

3.2 Ergebnisse

Die höchsten Konzentrationen wurden für die Stoffgruppe der PAK gefunden. Die Konzentrationen für die Summe der 8 schwerflüchtigen PAK lagen zwischen 11,6 ng/g Trockensubstanz (TS) (BY 227, Wimbach - Berchtesgadener Land) und 304,4 ng/g TS (SN 240, Leipzig) mit einem Mittelwert von 70,2 ng/g TS und einem Median von 47,6 ng/g TS.

Unter den halogenierten POP stechen die Flammschutzmittel deutlich heraus, insbesondere die Einzelverbindungen Decabromdiphenylethan (DBDPE), BDE 209 sowie 2,3-Dibromopropyl-2,4,6-tribromophenylether (DPTE), Hexabromcyclododekan (HBCD) und Dechloran Plus (DP). Die Konzentrationen von DBDPE lagen zwischen < Bestimmungsgrenze und 7650 pg/g TS (NW 27, Engelskirchen - Oberbergischer Kreis) mit einem Mittelwert von 2085 pg/g TS und einem Median von 1635 pg/g TS. Die Konzentrationen von DPTE lagen zwischen < Bestimmungsgrenze und 374 pg/g TS (TH 68, Suhl) mit einem Mittelwert von 163 pg/g TS und einem Median von 209 pg/g TS. Die Konzentrationen von HBCD lagen zwischen 23,4 pg/g TS (Ni 124_139, Liebenau-Pennigsehl - Nienburg

Weser) und 1215 pg/g TS (RP 27, Mainz - Mainz-Bingen) mit einem Mittelwert von 254 pg/g TS und einem Median von 173 pg/g TS. Die Konzentrationen von DP lagen zwischen 20,7 pg/g TS (BB119, Gransee - Oberhavel) und 635 pg/g TS (NW 39, Lengerich - Steinfurt) mit einem Mittelwert von 179 pg/g TS und einem Median von 134 pg/g TS. Dioxinähnliche PCB und PFAS wurden selten oberhalb der Bestimmungsgrenzen gefunden. PBB und DIN-PCB wurden nicht oberhalb der Bestimmungsgrenzen bestimmt. Von den an fünf Standorten im Pestizid-Screening untersuchten ca. 650 Einzelverbindungen wurde lediglich Aldrin in der Probe ST 204 (Ilsenburg – Harz; 11 ng/g) oberhalb der Nachweis- bzw. Bestimmungsgrenzen gefunden. Azoxystrobin, Boscalid, Carbendazim, Tebuconazol, Terbuthylazin und Terbuthylazin-desethyl konnten zum Teil nachgewiesen werden, die Konzentrationen waren jedoch nicht quantifizierbar. Die Target-basierte Untersuchung von 27 klassischen Organochlorpestiziden in drei Moosproben lieferte ebenfalls nur vereinzelte Befunde.

Die Ergebnisse des MM2020 bestätigen in ihrer Größenordnung überwiegend die Ergebnisse des Moosmonitoring 2015. Dabei lassen sich erstmalig substanzspezifisch zeitliche Tendenzen erkennen. Diese können aber aufgrund der punktuellen Ausrichtung der Probenentnahmeorte und der geringen Anzahl der Vergleichsstandorte aus dem Moosmonitoring 2015 nicht verallgemeinert werden. Für Komponenten, die in beiden Surveys häufig gefunden wurden, sind die Konzentrationen meist vom Moosmonitoring 2015 zum Moosmonitoring 2020 gesunken. Ausnahmen bilden hier vor allem die Flamm- schutzmittel PBT (an fast allen Standorten steigende Werte), HBBz und DPTE (an 3 bzw. 2 von 7 Standorten steigende Werte) und DBDPE als potenzieller DecaBDE-Ersatzstoff (an 3 von 7 Standorten steigende Werte). DP, ebenfalls als DecaBDE-Ersatzstoff charakterisiert, zeigt im Gegensatz zum DBDPE an allen Standorten deutlich sinkende Werte. Eine durchaus erwartbare Erhöhung der DP-Konzentrationen aufgrund der Substituierung von DecaBDE zeichnet sich nicht ab.

Die im Vergleich zum MM2015 gestiegene Anzahl der beprobten Standorte lässt auch eine erste standortbezogene Einschätzung zu. Hierbei zeigen die als urban klassifizierten Standorte für die meisten Schadstoffe/Schadstoffgruppen im Mittel die höchsten Konzentrationen. In Meeresnähe gelegene Standorte haben im Mittel oft, aber nicht ausschließlich, die geringsten Werte. Auch eine erste geostatistische Analyse, Modellierung und Kartierung der deutschlandweiten räumlichen Verbreitung der organischen Kontaminanten in Moosproben wurde im MM2020 für neun (Summen-) Konzentrationen von PAK, PCDD/F, PCDD/F TEQ, HBCD, 7 PBDE, BDE 209, DBDPE, PBT und HBBz möglich. Die räumliche Verteilung der Substanzen weist vielfach, aber nicht ausschließlich, einen Konzentrationsgradienten mit erhöhten Werten in dicht besiedelten und industrialisierten westlich gelegenen Gebieten von Deutschland hin zu geringeren Konzentrationen in östlichen Gebieten auf. Dabei ist oftmals ein Dreieck (Eckpunkte NW 39, SL 9, SN 240) mit vergleichsweise höheren

Werten in Mitteldeutschland erkennbar. Zwischen dem dreijährigen Mittel der modellierten PCDD/F-Deposition (2018-2020) und den PCDD/F-Konzentrationen in den Moosen, die räumlich punktuell in den Moosen der Sammelorte des MM2020 bestimmt wurden, bestehen mittlere sehr signifikante, zu deren deutschlandweit geostatistisch aus den Messdaten an den Moossammelorten berechneten Flächenschätzungen starke und sehr starke sehr signifikante Korrelationen.

3.3 Fazit

Persistente organische Schadstoffe konnten in allen Moosproben gefunden werden, wenn auch in unterschiedlichem Maße. Insgesamt bestätigten sich die Größenordnungen der im Moosmonitoring 2015 berichteten Werte. An sieben Standorten konnten erstmalig zeitliche Konzentrationsunterschiede beschrieben werden. Die Erweiterung der Standorte ermöglichte zudem erstmals eine Beschreibung der räumlichen Verbreitung der Substanzen, wenn auch diese aufgrund der im Vergleich zu vorherigen Moosmonitoring-Kampagnen für Metalle und Stickstoff deutlich geringeren Anzahl an Standorten und der noch unvollständigen Kenntnisse zum differenzierten Verhalten der Verbindungen in Moos (z.B. Einfluss von Moosart, Trauffeffekten, standortspezifischen Parametern) noch immer einen eher punktuellen Charakter hat.

4 Mikroplastik

In der Pilotstudie zum MM2020 wurden 25 Moosproben auf MP untersucht, welche in Deutschland verteilt entnommen wurden. Die Analyse auf Mikroplastik erfolgte zum einen mit der Thermoextraktions-Desorptions-Gaschromatographie-Massenspektrometrie (TED-GC-MS); zum anderen wurden ausgewählte Proben mikroskopisch-spektroskopisch mit der Raman-Spektroskopie (μ Raman) untersucht. Die Analyse mit der TED-GC-MS liefert Informationen zur Masse und zur Identität des MP. Die Untersuchungen mit der Raman-Spektroskopie lieferten neben der Identität der Partikel auch Informationen über die Partikelmorphologie (Größe und Form) und Partikelanzahl.

4.1 Probenvorbereitung

Bei der Detektion von MP lag die größte Herausforderung in der Reduktion der organischen Moosmatrix, die die Analytik stark beeinflusste. Die Entwicklung einer Probenvorbereitungsmethode war daher ein wesentlicher Bestandteil des Projektes. Für die Analyse mit der TED-GC-MS wurde ein oxidativer Aufschluss mit Fenton-Reagenz durchgeführt. Dieser Aufschluss eignet sich gut für die Reduzierung organischer Matrix. Dieses Verfahren wurde bereits in vorangegangenen Projekten „iMulch“ für Böden und „Sub μ Track“ für Oberflächengewässer am IUTA etabliert (Al-Azzawi & Funck et al. 2022). Für die Moosproben war allerdings eine Weiterentwicklung des Aufschlusses notwendig. Um eine automatisierte Mikroplastikidentifikation mit der RAMAN Spektroskopie durchführen zu können, war die Partikelfracht nach dem Fenton-Aufschluss immer noch viel zu hoch. Aus diesem Grund wurde eine andere Vorgehensweise, die Exfoliation und Flotation, für die Unter-

suchungen mit der RAMAN Spektroskopie entwickelt, welche inzwischen verbessert und veröffentlicht wurde (Wenzel et. Al. 2023). Mit Glasperlen ($d = 0,5 \text{ mm}$) wurde das Mikroplastik von der Oberfläche des Moooses abgerieben. Anschließend wurde die Probe über ein 1 mm Sieb gesiebt, um das Moos abzutrennen. Die Glasperlen mit dem abgeriebenen Mikroplastik wurden anschließend in eine mit Wasser gefüllte Flotationsapparatur (μSEP) überführt. Durch feine Luftblasen erfolgte die Abtrennung des Mikroplastik von den Glasperlen. Das Mikroplastik wurde auf einen Filter filtriert und danach analysiert. Der große Vorteil dieser Methode ist der komplette Verzicht auf Chemikalien für die Matrixabtrennung. Ein wichtiger Aspekt in Bezug auf eine „grüne“, nachhaltige analytische Chemie.

4.2 TED-GC-MS – Quantifizierung von Polymeren auf Moos

Die 25 Moosproben wurden mit der angepassten Probenvorbereitungsmethode aufbereitet und mit der TED-GC-MS analysiert. In allen Proben wurde Mikroplastik nachgewiesen. Das Polymer Polyethylen (PE) konnte mit der höchsten Konzentration detektiert werden, gefolgt von Polyethylenterephthalat (PET). Beide Polymere wurden in allen Proben identifiziert. In einigen Proben konnten Polypropylen (PP), Styrol-Butadien Kautschuk (SBR) und Polystyrol (PS) festgestellt werden. Auffällig waren die in Relation zu den anderen Polymeren hohen Konzentrationen des PE. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass es sich um eine Überschätzung der Konzentration handelte, welche durch die selbst nach dem Aufschluss noch vorhandene organische Matrix (Fette oder Wachse der Moosrückstände) verursacht wurde. Diese können ähnliche und teilweise sogar die gleichen Pyrolyseprodukte wie PE bilden. Die im Massenspektrometer ausgewählten Fragmentationen und Retentionszeiten konnten somit nicht von PE unterschieden werden.

Die Mittelwerte der Polymergehalte deuteten darauf hin, dass die Landnutzungsform einen Effekt haben könnte. So waren die Werte am Meer, insbesondere PE, deutlich gegenüber den anderen Standorten erhöht. Eine statistisch abgesicherte Interpretation der Daten ist allerdings aufgrund des geringen Probenumfangs in Bezug auf die verschiedenen Landnutzungsformen Landwirtschaft, Wald, Stadt und Meer nicht zulässig. Hier besteht weiterer Forschungsbedarf.

4.3 Raman-Spektroskopie

Für die Analyse mit Raman-Spektroskopie wurden drei Moosproben in Abhängigkeit der die Probe umgebenden Landnutzungsform (Wald, Landwirtschaft und Stadt) ausgewählt und untersucht. Da, wie in Voruntersuchungen belegt, die Kernporenfilter, die aus den Suspensionen der Exfoliation/Flotation gewonnen wurden, homogen mit Partikeln belegt sind, wurden ca. 5 bis 10% der belegten Filter mit der Raman-Spektroskopie untersucht. Dabei sind ca. 3.000 bis 3.500 Partikel ab einem Durchmesser von $10 \text{ }\mu\text{m}$ (bis $200 \text{ }\mu\text{m}$) betrachtet und bzgl. der Morphologie und Identität untersucht worden. Auch mit der Raman-Spektroskopie wurde in den untersuchten Moosproben MP detektiert, wobei auch hier der

PE-Anteil mit knapp 50% der Polymerpartikel dominierte. Neben PE konnten PP, PET, Polydimethylsiloxan (PDMS), Polyvinylchlorid (PVC), Polycarbonat (PC), Polytetrafluorethylen (PTFE) und Polyamid (PA) nachgewiesen werden. PET wurde nicht, wie bei der TED-GC-MS in jeder Probe nachgewiesen. Die Anzahl der nachgewiesenen Partikel schwankte zwischen 24 und 295 MP-Partikel/g Moos und lag damit in einer Größenordnung, wie sie aus der Literatur bekannt ist. Zudem zeigte die Dreifachbestimmung der einzelnen Proben Unterschiede in Bezug auf die identifizierten Polymerarten und auf die Anzahl der Polymerpartikel, was auf eine inhomogene Verteilung der Polymere auf den Moosen hindeutet. Im Gegensatz zu anderen Studien waren in den untersuchten Proben vornehmlich sphärische Partikel und weniger Fasern vorhanden. Dies könnte aber auch durch den eingeschränkten Größenbereich der untersuchten Mikroplastikpartikel zwischen $10 \text{ }\mu\text{m}$ und $200 \text{ }\mu\text{m}$ verursacht worden sein oder auch auf andere Quellen hindeuten. Hier besteht weiterer Forschungsbedarf.

4.4 Fazit

In der Pilotstudie zum MM2020 ist es gelungen, auf allen Moosproben sowohl mit der TED-GC-MS als auch der Raman-Spektroskopie Mikroplastik zu identifizieren. Die komplementären Aussagen, die durch die beiden Methoden (TED-GC-MS und Raman-Spektroskopie) getroffen werden können, ergänzen sich optimal. Moos ist damit auch für Mikroplastik ein geeigneter Biomarker. Für das MM2025 sollten mehr Proben insbesondere zur Charakterisierung der Einflüsse der Landnutzung untersucht werden. Die parallele Untersuchung von Proben mit TED-GC-MS und Raman-Spektroskopie lieferte einen erheblichen Informationsgewinn und sollte wieder in Erwägung gezogen werden.

Nicht alle Fragen konnten in der Pilotstudie zum MM2020 abschließend geklärt werden. Die Probenvorbereitungsmethode für die TED-GC-MS muss weiter optimiert werden. Ziel wird es sein, noch mehr organische Substanz abzutrennen, um Artefakte bei der Analyse ausschließen zu können. Denkbar wäre, die Probe nach dem inzwischen schon zweifachen Fenton-Aufschluss durch einen weiteren enzymatischen oder einen zusätzlichen Fenton Aufschluss aufzuschließen, um Fette oder Wachse, welche ähnliche Fragmentationen wie PE im MS bilden, abzubauen. Eine andere Möglichkeit besteht darin, die Exfoliation auch als Probenvorbereitung für die TED-GC-MS einzusetzen. Allerdings muss nach momentanem Entwicklungsstand auf die Homogenisierung des Moooses verzichtet werden. Eine vollständige Überarbeitung der Methode wäre dann angezeigt. Hier besteht noch weiterer Forschungsbedarf. Um die Auswertung der Filter mit der Raman-Spektroskopie zu vereinfachen, wäre eine automatisierte Bilderkennung und Auswertung der Proben hilfreich. Dann wäre ggf. auch eine Auswertung eines gesamten Filters vorstellbar.

5 Bioakkumulation von Metallen seit 1990 und von Stickstoff seit 2005

Die Untersuchung der Bioakkumulation von Metallen und Stickstoff in Moosen umfasste die folgenden Ziele:

1. Analyse der Akkumulationstrends 1990-2020 und Vergleich mit Emissionsdaten,
2. Geostatistische Analyse und Schätzung der räumlichen Strukturen der Bioakkumulation und
3. Quantifizierung der Auswirkungen von Baumkronen auf die Bioakkumulation.

5.1 Analyse der Akkumulationstrends 1990-2020 und Vergleich mit Emissionsdaten

Für die statistischen Analysen der zeitlichen Trends 1990-2020 standen Messdaten zu 12 Metallen (Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Sb, V, Zn) und Stickstoff von insgesamt 26 Standorten zur Verfügung: 19 Standorte aus dem bundesweiten Messnetz 2020, an denen bereits seit 1990 Moose beprobt wurden und 7 Standorte aus dem niedersächsischen Ergänzungsnetz. Wie von ICP Vegetation (2020) empfohlen, wurde die Mindestprobenzahl berechnet. Die Ergebnisse zeigen, dass nur für Stickstoff die mit den Daten von 400 Moos-Sammelstellen in MM2015 berechnete Mindestprobenzahl ausreicht, um ein arithmetisches Mittel mit einer Toleranz von 20% zu schätzen. Anstelle der 26 beprobten Standorte müssten z. B. für Cd 117 Standorte beprobt werden. Daher wurde die Analyse der zeitlichen Entwicklung der in Moosen akkumulierten Metalle zwischen 1990 und 2020 auf der Grundlage von Medianwerten durchgeführt. Dies zeigt einen deutlichen Rückgang zwischen 1990 und 2020, aber einen deutlichen Anstieg aller Metalle zwischen 2015 und 2020 um bis zu 165 % (Ni). Zwischen 2000 und 2005 wurden bereits signifikante Anstiege für Cr, Sb und Zn festgestellt, und ein Stillstand für Al, As, Cd, Cu, Hg, Ni, V. Setzt man die Anstiege der Metallkonzentrationen zwischen 2015 und 2020 und die Rückgänge zwischen 1990 und 2020 in Beziehung zu den Emissionsdaten, so zeigt sich, dass die Rückgänge zwischen 1990 und 2020 mit den Daten des Emissionsregisters übereinstimmen, während die Anstiege zwischen 2015 und 2020 den Angaben im Emissionsregister widersprechen. Diese Ergebnisse unterstreichen die Notwendigkeit, Emissionsdaten mit Expositionsdaten aus der Depositions- und/oder Bioakkumulationsüberwachung zu kontrollieren.

Die Stickstoff-Akkumulation in Deutschland ist zwischen 2005 und 2020 in etwa auf dem gleichen Niveau geblieben. Die Veränderungen 2005 - 2015 (-2 %) und 2015 - 2020 (+8 %) sowie der langfristige Trend (2005-2020) erweisen sich als nicht signifikant und stimmen nur teilweise mit den Emissionsdaten überein.

5.2 Geostatistische Analyse und Schätzung der räumlichen Strukturen der Bioakkumulation von Metallen und Stickstoff

Die räumlichen Muster der Stickstoff-Akkumulation auf der Grundlage von 19 der 26 im Rahmen von MM2020 beprobten Standorte wurden nach einer gründlichen geostatistischen

Analyse kartiert. Die daraus abgeleiteten Karten zeigen die Muster gemäß der internen Klassifizierung und den erhebungsspezifischen und integrativen Perzentilstatistiken für die Jahre 2005, 2015 und 2020 und werden mit den entsprechenden Karten auf der Grundlage von MM2005 (726 Moosprobenentnahmestellen) und MM2015 (400 Moosprobenentnahmestellen) verglichen. Insgesamt besteht eine größere Übereinstimmung zwischen den räumlichen Verteilungen der Kampagnen 2020 und 2015 ($r_p = 0,53$) als zwischen denen der Kampagnen 2015 und 2005 ($r_p = 0,35$). Die räumlichen Muster der Stickstoff-Akkumulation, die in den Moosen in den Jahren 2015 und 2020 gemessen wurden, zeigen das erwartete Muster der Stickstoff-Deposition in Deutschland deutlicher als dies 2005 der Fall war. Die statistische Verlässlichkeit der Karte für die Mooserhebung 2020 ist aufgrund der geringen Anzahl der Probenentnahmestellen geringer als in den Jahren 2005 und 2015. Die Voraussetzung für eine räumliche Interpolation zwischen den Moosprobenstandorten, die räumliche Autokorrelation, war jedoch erfüllt. Daher kann die Kartierung durch Kriging-Interpolation als leicht verzerrt angesehen werden.

5.3 Quantifizierung der Auswirkungen von Baumkronen auf die Bioakkumulation

Zusätzlich zu den Messdaten der Elementkonzentrationen wurden an jeder Moosbeprobungsstelle umfangreiche Informationen über ökologische Merkmale ("Deskriptoren") der Moosentnahmestellen und ihrer Umgebung gesammelt, die die gemessenen Elementkonzentrationen, die mit Moos oder technischen/künstlichen Probennehmern gesammelt und akkumuliert werden, potenziell beeinflussen oder erklären können. Dementsprechend sammelten wir Daten zu 94 Deskriptoren, von denen 14 mit der Vegetationsstruktur zusammenhängen. Diese Daten zu den Deskriptoren wurden zusammen mit denen zu den Elementgehalten statistisch mit Korrelations- und Regressionsanalysen ausgewertet. Wir untersuchten den Einfluss der Vegetationsstruktur auf die Elementgehalte an acht Standorten im Nordwesten Deutschlands. An jedem der Standorte wurden Moosproben aus 25 Teilflächen entnommen, die die Standortkategorien "unter Baumkronen" und angrenzendes "Offenland" repräsentieren. Die Elementkonzentrationen von Moosen, die unter Baumkronen gesammelt wurden, übersteigen die von Moosproben aus der offenen Landschaft um bis zu 150 % (MM2015), 69 % (MM2020) und 95 % (Regionale Moosuntersuchungen in Niedersachsen 2012 & 2013). Unter den 14 hier nicht vollständig aufgeführten Vegetationsstrukturmaßen zeigt der Blattflächenindex eine stark ausgeprägte Korrelation mit den Elementgehalten. Mit Hilfe von Regressionsmodellen kann für jeden Moosammlungsort unter Baumkronen ein Elementgehalt im Moos für einen benachbarten Offenlandstandort geschätzt werden und umgekehrt, und für einen beliebigen Standort kann der Elementgehalt im Moos anhand eines geschätzten oder gemessenen Blattflächenindex abgeleitet werden.

5.4 Fazit

Der Vergleich der Daten aus der ersten Monitoring-Kampagne mit denen der Erhebung 2020 zeigte einen deutlichen Rückgang der Metall-Bioakkumulation. Im Gegensatz zu den Emissionsdaten wurde jedoch eine Zunahme der Akkumulation einiger Metalle zwischen 2000 und 2005 und aller Metalle von 2015 bis 2020 beobachtet. Die Trends der deutschlandweiten Stickstoffmediane über die letzten drei Kampagnen (2005, 2015 und 2020) zeigen, dass die Stickstoffmediane zwischen 2005 und 2015 um -2 % abgenommen und zwischen 2015 und 2020 um +8 % zugenommen haben. Diese Unterschiede sind nicht signifikant und stimmen nicht mit den Emissionstrends überein. Inferenzstatistiken bestätigten eine signifikant höhere Anreicherung von Metallen und Stickstoff in Moosen, die unter Baumkronen gesammelt wurden, im Vergleich zu angrenzenden offenen Flächen. Die gemessenen Konzentrationen von Metallen und Stickstoff waren unter Baumkronen signifikant höher als außerhalb von Baumkronen, und zwar um bis zu 150 %.

Der Akkumulationsfaktor, der auf die Filterung der Luft durch Baumkronen zurückzuführen ist, sollte in die Modellierung und Kartierung der atmosphärischen Deposition durch EMEP MSC Ost und West einbezogen werden. Die EMEP-Modellierung sollte mit der LOTOS-EUROS-Modellierung auf der Grundlage der gleichen meteorologischen und Emissionsdaten mit der gleichen zeitlichen und räumlichen Auflösung verglichen werden.

Literatur

Al-Azzawi M S, Funck M, Kunaschk M, Von der Esch E, Jacob O, Freier K P, Schmidt T C, Elsner M, Ivleva N P, Tuerk J, Knoop O, Drewes J E 2022. Microplastic sampling from wastewater treatment plant effluents: best-practices and synergies between thermoanalytical and spectroscopic analysis. *Water Research* 219, 118549. DOI: 10.1016/j.watres.2022.118549.

Herpin U, Lieth H, Markert B 1995. Monitoring der Schwermetallbelastung in der Bundesrepublik Deutschland mit Hilfe von Moosanalysen. Berlin: UBA-Texte 31/95.

ICP Vegetation (International Cooperative Programme on Effects of Air Pollution on Natural Vegetation and Crops) 2020. Monitoring of atmospheric deposition of heavy metals, nitrogen and POPs in Europe using bryophytes. Monitoring manual 2020 survey. United Nations Economic Commission for Europe Convention on long-range transboundary air pollution. Bangor, Dubna:1-27.

Pesch R, Schröder W, Genssler L, Goeritz A, Holy M, Kleppin L, Matter Y 2007. Moos-Monitoring 2005 / 2006: Schwermetalle IV und Gesamtstickstoff. Berlin (Umweltforschungsplan des Bundesministers für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit. FuE-Vorhaben 205 64 200, Abschlussbericht, im Auftrag des Umweltbundesamtes); 90 S., 11 Tab., 2 Abb. (Textteil); 51 S. + 41 Karten, 34 Tabellen, 46 Diagramme (Anhangsteil).

Schröder W, Anhelm P, Bau H, Bröcker F, Matter Y, Mitze R, Mohr K, Peichl, L, Peiter A, Peronne T, Pesch R, Roostai AH, Roostai Z, Schmidt G, Siewers U 2002. Untersuchung von Schadstoffeinträgen anhand von Bioindikatoren. Aus- und Bewertung der Ergebnisse aus dem Moosmonitoring 1990, 1995 und 2000. - Berlin (Umweltforschungsplan des Bundesministers für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit. FuE-Vorhaben 200 64 218, Abschlussbericht Band 1 bis 3 + Synthesebericht, im Auftrag des Umweltbundesamtes), 221 S., 29 Tab., 94 Abb.

Schröder W, Dreyer A, Nickel S, Völksen B, Wenzel M, Wolf C, Kube C, Türk J 2024. Pilotstudien zur Eignung der Bioindikation mit Moosen für den Nachweis der atmosphärischen Deposition von persistenten organischen Schadstoffen und Mikroplastik. Forschungs- und Entwicklungsprojekt 3720632010 im Ressortforschungsplan 2020 des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit und Verbraucherschutz. Im Auftrag des Umweltbundesamtes, Dessau: 1-138, Anhang: 1-154.

Schröder W, Holy M, Pesch R, Zechmeister G H, Harmens H, Ilyin I 2011. Mapping atmospheric depositions of cadmium and lead in Germany based on EMEP deposition data and the European Moss Survey 2005. *Environmental Sciences Europe* 23, 19:1-14.

Schröder W, Nickel S, Völksen B, Dreyer A, Wosniok W 2019. Einsatz von Bioindikationsmethoden zur Bestimmung und Regionalisierung von Schadstoffeinträgen für eine Abschätzung des atmosphärischen Beitrags zur aktuellen Belastung von Ökosystemen. B1:1-189, Bd. 2:1-296. UBA-Texte 91/2019.

Siewers U, Herpin U 1998. Schwermetalleinträge in Deutschland. Moos-Monitoring 1995. Geologisches Jahrbuch, Sonderhefte, Heft SD 2. Bornträger, Stuttgart.

Siewers U, Herpin U, Straßburger S 2000. Schwermetalleinträge in Deutschland. Moos-Monitoring 1995. Teil 2. Geologisches Jahrbuch, Sonderhefte, Heft SD 3. Bornträger, Stuttgart.

Tørseth K, Aas W, Breivik K, Fjaeraa A M, Fiebig M, Hjellbrekke A G, Myhre C L, Solberg S, Yttri K E 2012. Introduction to the European Monitoring and Evaluation Programme (EMEP) and observed atmospheric composition change during 1972-2009. *Atmospheric Chemistry and Physics* 12:5447-5481.

Wenzel M, Schoettl J, Pruin L, Fischer B, Wolf C, Kube C, Renner G, Schram J, Schmidt TC, Türk J 2023. Determination of atmospherically deposited microplastics in moss: Method development and performance evaluation, *Green Analytical Chemistry* Vol. 7; Dez. 2023, 100078, <https://doi.org/10.1016/j.greeac.2023.100078> .

Korrespondenzadresse

Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Winfried Schröder, M.A.
Lehrstuhl für Landschaftsökologie
Universität Vechta, Driverstraße 22
D - 49377 Vechta
Postfach 15 53, D - 49364 Vechta

Organische UV-Filter in der aquatischen Umwelt – wo sind die Hotspots zu finden?

Armin Zenker (armin.zenker@fhnw.ch), Simone Tinguely (simone.tinguely@fhnw.ch)

Abstract

UV-Filter können über einen direkten oder indirekten Weg die aquatische Umwelt erreichen. Unter den am weitesten verbreiteten UV-Filtern erhalten vor allem Benzophenon-3, Avobenzon, Octinoxat und Octocriolen zunehmende Aufmerksamkeit wegen ihrer negativen Auswirkungen auf die Umwelt. Dabei stellt sich die Frage, in welchen Umweltkompartimenten die organischen UV-Filter in den höchsten Konzentrationen auftreten.

Neben Schöpfproben können UV-Filter mittels Passivsammlern wie polaren organisch-chemischen integrativen Probenehmern (POCIS) bzw. über den Wasserfilm überwacht werden. Die Messungen zeigten vor allem in kleinen Gewässern sehr hohe Konzentrationen von UV-Filtern. Allen voran war es Octocriolen, das besonders im Wasserfilm in Mengen von bis zu 112 µg/L detektiert wurde.

1 Einleitung

Die Haut ist die erste Verteidigungslinie gegen die einfallende Strahlung (Biniek & Dauskardt, 2012). Es ist gut dokumentiert, dass eine langfristige Exposition gegenüber UV-Photonen Sonnenbrände, Lichtalterung und Hautkrebs verursacht (D'Orazio et al., 2013). Aufgrund des wachsenden Bewusstseins gegenüber den negativen Auswirkungen ultravioletter Strahlung auf die menschliche Gesundheit nahm die Verwendung von Produkten, die UV-Filter enthalten, in den letzten Jahrzehnten stetig zu (Sánchez Rodríguez et al., 2015). Zurzeit sind in der EU 31 UV-Filter für die Verwendung in Kosmetika zugelassen, wovon zwei anorganische und 29 organische UV-Filter sind (siehe Anhang VI der Verordnung (EG) Nr. 1223/2009).

UV-Filter können über einen direkten oder indirekten Weg in die aquatische Umwelt gelangen. Auf die Haut aufgetragene UV-Filter werden beim Baden direkt in das Gewässer eingetragen (Poiger et al., 2004). Schwimmbadwasser bzw. Kläranlagen wurden als weitere Quellen für UV-Filter identifiziert (Balmer et al., 2005; Zwiener et al., 2007). Im Kläranlagenzulauf konnte Benzophenon-3 (BP-3), 4-Methylbenzyliden-campher (4-MBC), Octinoxat (EHMC) und Octocriolen (OC) in Konzentrationen bis zu 19 µg/L nachgewiesen werden. Zudem konnten bis zu 5520 µg des UV-Filters Octyltriazon (EHT) pro Kilogramm Klärschlamm in Schweizer Kläranlagen nachgewiesen werden (Plagellat et al., 2006).

Unter den am weitesten verbreiteten UV-Filtern erhalten BP-3, Avobenzon (AB), OC und EHMC zunehmende Aufmerksamkeit wegen ihrer negativen Auswirkungen auf die Umwelt (Zhong et al., 2020). Toxische Wirkungen wurden bei Fischen, Säugetieren und Korallen festgestellt. Wegen des pseudo-

persistenten Charakters der UV-Filter müssen auch die Auswirkungen in Bezug auf Bioakkumulation und Biomagnifikation berücksichtigt werden (Kim und Choi, 2014; Downs et al., 2016). In mehreren Inselstaaten führten die negativen Auswirkungen auf die Korallen bereits zu einem Verbot von BP-3 und EHMC, welche zwei der am häufigsten in Sonnenschutzmitteln verwendeten UV-Filter sind (Miller et al., 2021).

Hierbei stellt sich die Frage, in welchen Umweltkompartimenten die organischen UV-Filter in den höchsten Konzentrationen gemessen werden können und welche der zugelassenen Inhaltsstoffe am häufigsten in der Umwelt auftreten.

2 Material und Methoden

Über die Probenahme wird oftmals schon festgelegt, welche Stoffe mit welchen Stoffeigenschaften hauptsächlich in der Umweltprobe im Anschluss detektiert werden können.

2.1 Probenahme

Um einen Eindruck von den Eintragungswegen der UV-Filter zu bekommen, wurden primär Fließ- und Stehgewässer beprobt. Uns wurden aber auch Proben einer Pazifikexpedition zur Verfügung gestellt. Für die aquatische Umwelt ist die noch immer häufigste Probenahme die sogenannte Schöpfprobe.

2.1.1 Schöpfproben aus dem Glattbezugsgebiet bei Zürich

Im Jahr 2007 wurden im September bzw. Oktober 1-Liter-Schöpfproben aus dem Oberflächenwasser der Glatt flussabwärts der Kläranlage Dübendorf entnommen (Fent et al., 2010).

2.1.2 Passivsammlerproben (POCIS) aus dem Glattbezugsgebiet

Im gleichen Gewässersystem wie die Schöpfproben wurden ebenfalls Passivsammler eingesetzt, um ihre Verwendung für ein UV-Filter Monitoring zu testen. Im Sommer 2006 bzw. Frühjahr bis Herbst 2007 wurden Wasserproben aus der Glatt und ihren Nebenflüssen an acht verschiedenen Probestellen mit polaren organisch-chemischen integrativen Probenehmern (POCIS-Pestizid) gesammelt. Die Sammler wurden alle 4 Wochen getauscht (Zenker et al., 2008).

2.1.3 Passivsammlerproben (SPMDS) aus dem Pazifik

Die norwegische Tangaroa-Balsaholzfloß-Expedition im Jahr 2006 bot die einzigartige Gelegenheit, ein Probenahme-programm für Pazifikwasser mit minimaler Störung während der Probenahme zu entwickeln. Die Wasserproben wurden mittels passiver semipermeabler Membranen (SPMD) entnommen. Die SPMDs wurden während der Reise alle 3 bis 4 Wochen ausgetauscht, so dass das Vorhandensein von

Schadstoffen über die gesamte Expositionszeit erfasst wurde (Goksøyr et al., 2009).

2.1.4 Wasserproben aus Schwimmbädern

Im Rahmen des Nanobad-Projektes wurden in Zusammenarbeit mit dem Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft des Kantons Zürich potenziell geeignete Freibäder im Kanton Zürich eruiert, welche über eine Genehmigung zur Direkt-einleitung von behandeltem Überschussabwasser verfügten.

Ausgewählte Frei- und Seebäder für die Probenahme-kampagne im Jahr 2015 waren das Freibad Seebach, das Freibad Wetzikon-Meierwiesen, das Freibad Winterthur-Geiselweid, das Seebad Zürichsee-Tiefenbrunnen und das Seebad des Chatzensees. Es wurden ausschliesslich Schöpf-proben genommen (Burkhardt et al., 2015).

2.1.5 Organismenproben der aquatischen Nahrungskette

Fischproben von Barbe und Döbel wurden von Mai bis September 2006 an drei Stellen in der Glatt (Ausfluss des Greifensees; sowie flussaufwärts und flussabwärts der Klär-anlage) gesammelt. Bachforellen stammten aus dem March-bach, der Ergolz, der Birs und der Lützelurg, während der Aal aus dem Rhein stammte. Bachflohkrebse wurden ebenfalls im Marbach gesammelt. Fünf am Rhein bejagte Kormorane wurden als repräsentative Art für die Spitze der Nahrungskette analysiert (Fent et al., 2010).

2.1.6 Wasserfilmprobenahme

Die Tangaroa-Expedition stellte auch Wasserfilmproben von der Oberfläche des Meeres zur Verfügung. Der Wasserfilmsammler war ein ferngesteuertes Boot mit einer rotierenden Trommel (siehe Abb. 1), die mit einer hydrophoben Teflonfolie ausgestattet war (Goksøyr et al., 2009).

Im Jahr 2022 kam der Wasserfilmsammler von Frühjahr bis Herbst erneut in vier Voralpen- bzw. Alpenseen in den Kantonen Zürich und Graubünden zum Einsatz. Die Seen Canovasee, Crestasee, Caumasee und Chatzensee besitzen eine Seeoberfläche zwischen 20'000 and 360'000 m².



Abb. 1. Der INTERFACE 1 ist ein Probenehmer für Oberflächenwasserfilm. Hauptbestandteil des Probenehmers ist eine rotierende Trommel mit einem Abstreifer zum Sammeln der Wasserfilms.

2.2 Aufkonzentration bzw. Aufreinigung der Umweltproben Sowohl die wässrigen Proben als auch die Organismenproben wurden unterschiedlich aufkonzentriert bzw. aufgereinigt, um niedrigere Detektionslimite der Umweltanalyten zu erreichen bzw. weniger Matrixeffekte bei der anschliessenden Messung zu erzeugen.

2.2.1 Schöpfproben

Die UV-Filter-Analyten wurden aus 1 Liter Flusswasserproben mit einer 500 mg Phenomenex® Strata-X-CW-Kartusche extrahiert. Die Analyten wurden im Anschluss mit Dichlormethan und Methanol eluiert, getrocknet und für die UV-Filter Messung in Ethanol gelöst (Fent et al., 2010).

2.2.2 Passivsammlerproben (POCIS)

Die Vorbereitung von POCIS Proben erfolgte nach Zenker et al. (2008). Zusammengefasst wurde der gesamte POCIS-Gehalt in leere, mit Fritten verschlossenen SPE-Röhrchen mit HPLC-grade-Wasser gewaschen und 45 Minuten lang getrocknet. Das Sorptionsmittel wurde mit Methanol und anschließend mit einer Mischung aus Methanol, Toluol und Dichlormethan eluiert. Ein Aliquot der Extrakte wurde bis zur Trockene reduziert und in Ethanol gelöst.

2.2.3 Passivsammlerproben (SPMD)

Jeder SPMD wurde in 75 mL Cyclopentan getaucht und einzeln bei 18 °C für 24 h im Dunkeln dialysiert. Dieser Vorgang wurde noch zweimal wiederholt, bevor die Proben in einer Vakuumzentrifuge getrocknet wurden. Die Rückstände wurden anschließend in einer Mischung aus 500 µL Ethanol und 500 µL Tetrahydrofuran aufgelöst (Goksøyr et al., 2009).

2.2.4 Festphasenextraktion der Schwimmbadproben

Von jeder Wasserprobe wurden 500 mL über einen 0.45 µm RC-Filter filtriert und anschliessend auf Oasis HLB Festphasenkartuschen aufgebracht. Nachdem die Wasserprobe auf der Festphasenkartusche (200 mg 6 cc, Waters, Irland) aufgebracht wurde, trocknete die Kurtusche unter einem Stickstoffstrom für 1 Stunde. Die Kartusche wurde anschliessend mit 30 mL Methanol und 9 mL Dichlormethan eluiert und schliesslich auf ein Volumen von 1 mL unter Stickstoffstrom eingengt (Burkhardt et al., 2015).

2.2.5 Organismenproben

Für mittelpolare bis lipophile UV-Filter wurden 4 g Gewebe in kleine Stücke geschnitten und in 4 mL HPLC-grade-Wasser suspendiert. Anschließend wurde eine Lösungsmittel-extraktion mittels Ethylacetat, n-Heptan und HPLC-grade-Wasser durchgeführt. Der Überstand wurde gesammelt und getrocknet. Mittels eines HPLC-Systems wurden die gesuchten Analyten von den Lipiden getrennt. Jede der gesammelten Fraktionen wurde in einer Vakuumzentrifuge getrocknet und in jeweils 50 mL Ethanol rekonstituiert und im Anschluss mittels LC-MS/MS-Analyse bzw. GC-MS analysiert.

Für polare und mittelpolare UV-Filter wurde 1 g Gewebe in kleine Stücke geschnitten und in je 5 mL Methanol und Acetonitril als Extraktionsmittel suspendiert. Das Homogenat der Probe wurde 10 Minuten lang geschüttelt. Im Anschluss wurden 2 mL der Extraktionsmischung dann in ein Eppendorf-Röhrchen überführt und 45 Minuten lang bei 13200 U/min und 4 °C zentrifugiert. 1 mL des Überstands wurde aufgefangen und in einer Vakuumzentrifuge getrocknet. Die in Ethanol gelöste Probe wurde mittels Spritzenfilter gereinigt. Die resultierende 2 mL Probe wurde zur Trockene eingedampft und in 50 µL Ethanol rekonstituiert und anschließend mittels LC-MS/MS analysiert (Fent et al., 2010).

2.2.6 Wasserfilmproben

Die Wasserfilmproben aus dem Pazifik wurden mittels Sep-Pak Vac C18 Festphasenkartuschen (Waters AG, Dättwil) extrahiert. Nach dem Laden der Probe und anschließendem Waschen mit 8 mL HPLC-grade-Wasser bei 5 mL/min wurden die Kartuschen 30 Minuten lang unter Vakuum getrocknet. Die Kartuschen wurden im Anschluss mit 12 mL Methanol und 12 mL Dichlormethan eluiert. Die erhaltenen Extrakte wurden in einer Vakuumzentrifuge zur Trockene eingedampft und in 200 µL Ethanol für die weitere GC-MS-Analyse aufgelöst (Goksøyr et al., 2009).

Ein Aliquot von 500 mL jeder Wasserfilmprobe aus den Vor-alpen- bzw. Alpenseen aus dem Jahr 2022 wurde über einen 0,45 µm RC-Filter filtriert und anschliessend auf eine Oasis HLB Festphasenkartusche (200 mg 6 cc, Waters, Irland) aufgebracht. Vor dem Aufbringen der Proben wurden die Festphasenkartuschen mit je 5 mL Methanol und 5 mL Nanopure-Wasser vorkonditioniert. Nachdem die Wasserprobe auf die Festphase aufgebracht wurde, trocknete die Kartusche unter Stickstoffstrom für 1 h. Die Kartusche wurde anschliessend mit 30 mL Methanol und 9 mL Dichlormethan eluiert und schliesslich auf ein Volumen von 1 mL mit Hilfe eines Genevac Laborverdampfer EZ-2 eingeengt.

2.3 Messmethoden

Für die UV-Filter in Oberflächengewässern wie der Glatt und im Pazifik wurde eine Detektionsmethode entwickelt, die sich auf hormonaktive UV-Filter fokussierte (Zenker et al., 2008). Diese Methode wurden mit geringen Modifikationen auch in den Studien von Goksøyr et al. (2009) und Fent et al. (2010) eingesetzt.

Die UV-Filter, welche in Schwimmbadwasser untersucht werden sollten, wurden auf Basis von Hauri et al. (2009) definiert. 2-Ethylhexylsalicylat (EHS), Phenylbenzimidazol-sulfonsäure (PMDSA), AB, EHMC, OC, und BP-3 waren die am häufigsten in Sonnencreme verwendeten UV-Filter. Diese Analyten wurden mittels Flüssigkeitschromatographie (1260 HPLC; Agilent, Waldbronn/D) gekoppelt an Triple Quad-Massenspektrometrie mit ESI-Quelle (LC-MS/MS; Agilent, Waldbronn/D) gemessen. Die chromatographische Trennung erfolgte bei einer Säulentemperatur von 40°C auf einer Zorbax

SB-C18 Säule Rapid Resolution HT (2,1 mm × 50 mm, 1,8 µm Partikelgrösse; Agilent Technologies, Wilmington, USA). Bei einem binären Eluentengradient mit 0,1 % (v/v) Ameisensäure in Wasser mit 5 % Acetonitril sowie 0,1 % (v/v) Ameisensäure in Acetonitril mit 5 % Wasser wurde bei 0,6 mL/min Fluss die beste Trennung erzielt. Die Nachweisgrenze (LOD) nach Festphasenextraktion von 0,5 L Probenvolumen lag zwischen 0,01 ng/L für OB und 1,5 ng/L für EHS.

Mit dieser Methode wurden auch die UV-Filter Mengen in Wasserfilmproben von 2022 bestimmt.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 UV-Filter Messungen in kleinen bis mittelgrossen Fließgewässern

In der Glatt wurden in den Schöpfproben bis zu 17 ng/L 4-MBC, 68 ng/L BP-3 und 6 ng/L EHMC bestimmt. In den Passivsammlern (POCIS), welche in der Glatt exponiert waren, wurde BP-4 von 0,003 bis 24,0 mg/POCIS, BP-3 bis zu 0,18 mg/POCIS, 4-MBC bzw. EHMC bis zu 0,1 mg/POCIS detektiert. Geht man von einer POCIS Sammelrate von etwa zwei Litern innerhalb des vierwöchigen Einsatzes aus, lagen die UV-Filterkonzentrationen in den Wasserproben nahe an den im September 2007 gemessenen POCIS-Konzentration (Fent et al., 2010).

3.2 UV-Filter Konzentrationen in Pazifikwasser

Die SPMDs reicherten E-EHMC bis zu 27,058 ng/SPMD und Z-EHMC bis zu 8,484 ng/SPMD bzw. BP-3 bis zu 34,310 ng/SPMD an, während 4-MBC und 3-Benzylidencampher unterhalb der Detektionslimite lagen. Die UV-Filterkonzentrationen waren ähnlich oder sogar niedriger als die Transportkontrollwerte (SPMD-Membran, die während der Probenahme nur kurz der Luft ausgesetzt war), was darauf hindeutet, dass diese Schadstoffe aus anderen Quellen als dem Pazifikwasser stammen könnten. Die UV-Filter Messungen im Wasserfilm lagen für EHMC bei bis zu 55 ng/L, für 4-MBC bei bis zu 30 ng/L, für BP-3 bei 6 ng/L und bei 3-BC bei bis zu 13 ng/L.

Zusammenfassend zeigten die Ergebnisse, dass das Oberflächenwasser des Pazifischen Ozeans entlang der Route der Tangaroa-Expedition im Jahr 2006 nur geringe Mengen an persistenten und neu auftretenden Schadstoffen enthielt (Goksøyr et al., 2009).

3.3 Schwimmbad- bzw. Freibadwasser

In den Freibädern lag im Wasser des Ausgleichsbeckens OC mit bis zu 20 ng/mL in den höchsten Konzentrationen vor, gefolgt von EHS mit Konzentrationen von bis 3,6 ng/mL, PMDSA mit maximal 1,7 ng/mL und EHMC mit maximal 0,7 ng/mL. In den Proben aus den Seebädern war neben dem OC mit 4,1 ng/mL, dem PMDSA mit 2,3 ng/mL, dem EHS mit 1,6 ng/mL das AB mit max. 0,84 ng/mL sehr prominent anzutreffen (Burkhardt et al., 2015).

3.4 UV-Filter Messungen in Biota

Der lipophile UV-Filter EHMC war in allen Proben von Makroinvertebraten, Fischen und Kormoranen weit verbreitet. In Muscheln und Bachflohkrebsen war EHMC mit Konzentrationen von bis 150 ng/g Lipide vorhanden. EHMC war in Fischproben unterhalb der Kläranlage in Konzentrationen bis zu 337 ng/g Lipide zu finden. In Kormoranen wurde EHMC hingegen im Bereich von bis zu 701 ng/g Lipide nachgewiesen. Zusätzlich zu EHMC enthielten Bachforellen und Aale bis zu 151 ng/g Lipidkonzentrationen an BP-3 (Fent et al., 2010).

3.5 UV-Filter im Wasserfilm der Alpenseen

Die Konzentrationen der UV-Filter im Wasserfilm erreichten Werte von bis zu 112 ng/mL für OC, gefolgt von 3,4 ng/mL für AB und 2,4 ng/mL für PMDSA (siehe Abb. 2). Die Beprobung des Wasserfilms ergab sehr hohe Werte für OC, die bisher in Oberflächengewässern noch nicht beobachtet wurden. Die UV-Filter EHS und EHMC wurden in Konzentrationen von 0,02 bis 1,2 ng/mL gefunden, während BP-3 im Bereich von 0,01 und 0,02 ng/mL lag. Die höchsten Konzentrationen von UV-Filtern, vor allem von OC, traten in den zwei kleineren Seen (Cresta und Canova) auf.

Aus unserer Sicht stellt der Wasserfilm in kleinen abgeschlossenen Gewässern für die lipophilen UV-Filter das Worst-Case-Szenario dar. Es ist davon auszugehen, dass die UV-Filter über Schwebstoffe ins Seesediment abgelagert werden. In Zukunft sollte deshalb auch vermehrt im Sediment gemessen werden. Eine Studie von Pintado-Herrera et al. (2016) konnte EHMC und OC bereits häufig im marinen Sediment nachweisen.

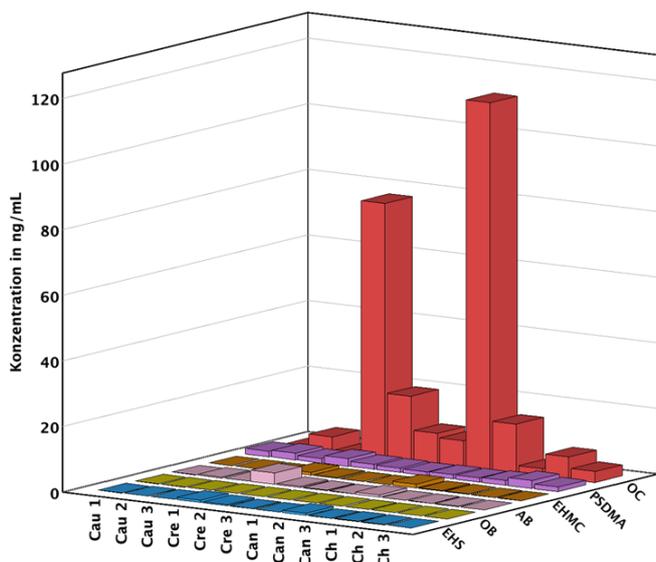


Abb. 2. Gemessene UV-Filter in den Sommerproben der Voralpen- und Alpenseen an jeweils drei Probestellen im See. 2-Ethylhexylsalicylat (EHS), Phenylbenzimidazolsulfonsäure (PMDSA), Avobenzon (AB), Octylmethoxycinnamat (EHMC), Octocriolen (OC), Oxybenzon (OB). CAU = Caumasee, Cre = Crestasee, Can = Canovasee, Ch = Chatzensee.

Es stellt sich ausserdem die Frage, welche der gefundenen UV-Filter zukünftig ein Problem für Flora und Fauna der Seen darstellen werden.

4 Referenzen

- Balmer, M.E., Buser, H.R., Müller, M.D., Poiger, T., (2005). Occurrence of some organic UV filters in wastewater, in surface waters, and in fish from Swiss lakes. *Environ. Sci. Technol.* 39, 953–962.
- Biniak, K., Levi, K., Dauskardt, R.H., (2012). Solar UV radiation reduces the barrier function of human skin. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 109, 17111–17116.
- Burkhardt, M., Englert, A., Kägi, R., Sinnet, B., Zenker, A., (2015). Freisetzung von Nano-Titandioxid und organischen UV-Filtern aus Schwimmbädern (NANOBAD). Unveröffentlichter Abschlussbericht im Auftrag des Bundesamtes für Umwelt (BAFU) und des Amtes für Abfall, Wasser, Energie, Luft (AWEL) Zürich unveröffentlichter Abschlussbericht.
- D’Orazio, J., Jarrett, S., Amaro-Ortiz, A., Scott, T., (2013). UV radiation and the skin. *Int. J. Mol. Sci.* 14, 12222–12248.
- Downs, C.A., Kramarsky-Winter, E., Segal, R., Fauth, J., Knutson, S., Bronstein, O., Ciner, F.R., Jeger, R., Lichtenfeld, Y., Woodley, C.M., Pennington, P., Cadenas, K., Kushmaro, A., Loya, Y., (2016). Toxicopathological effects of the sunscreen UV filter, oxybenzone (benzophenone-3), on coral planulae and cultured primary cells and its environmental contamination in Hawaii and the U.S. Virgin Islands. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 70, 265–288.
- Fent, K., Zenker, A., Rapp, M., (2010). Widespread occurrence of estrogenic UV-filters in aquatic ecosystems in Switzerland. *Environ. Pollut.* 158, 1817–1824.
- Goksøyr, A., Tollefsen, K.E., Grung, M., Løken, K., Lie, E., Zenker, A., Fent, K., Schlabach, M., Huber, S., (2009). Balsa Raft crossing the Pacific finds low contaminant levels. *Environ. Sci. Technol.* 43, 4783–4790.
- Hauri, U., (2009). Sonnenschutzmittel und Gesichtscrèmes mit UV-Schutz / UV-Filter, Konservierungsmittel und Deklaration. Bericht Kant. Laboratorium BS.
- Kim, S., Choi, K., (2014). Occurrences, toxicities, and ecological risks of benzophenone-3, a common component of organic sunscreen products: a mini-review. *Environ. Int.* 70, 143–157.
- Miller, I.B., Pawlowski, S., Kellermann, M.Y., Petersen-Thiery, M., Moeller, M., Nietzer, S., Schupp, P.J., (2021). Toxic effects of UV filters from sunscreens on coral reefs revisited: regulatory aspects for “reef safe” products. *Environ. Sci. Eur.* 33
- Pintado-Herrera, M.G., González-Mazo, E., Lara-Martín, P.A., (2016). In-cell clean-up pressurized liquid extraction and gas chromatography–tandem mass spectrometry determination of hydrophobic persistent and emerging organic pollutants in coastal sediment. *J. Chromatogr. A* 1429, 107–118.

- Plagellat, C., Kupper, T., Furrer, R., de Alencastro, L.F., Grandjean, D., Tarradellas, J., (2006). Concentrations and specific loads of UV filters in sewage sludge originating from a monitoring network in Switzerland. *Chemosphere* 62, 915–925.
- Poiger, T., Buser, H.-R., Balmer, M.E., Bergqvist, P.-A., Müller, M.D., (2004). Occurrence of UV filter compounds from sunscreens in surface waters: regional mass balance in two Swiss lakes. *Chemosphere* 55, 951–963.
- Sánchez Rodríguez, A., Rodrigo Sanz, M., Betancort Rodríguez, J.R., (2015). Occurrence of eight UV filters in beaches of Gran Canaria (Canary Islands). An approach to environmental risk assessment. *Chemosphere* 131, 85–90.
- Zenker, A., Schmutz, H.-R., Fent, K., (2008). Simultaneous trace determination of nine organic UV-absorbing compounds (UV filters) in environmental samples. *J. Chromatogr. A* 1202, 64–74.
- Zhong, X., Downs, C.A., Li, Y., Zhang, Z., Li, Y., Liu, B., Gao, H., Li, Q., (2020). Comparison of toxicological effects of oxybenzone, avobenzone, octocrylene, and octinoxate sunscreen ingredients on cucumber plants (*Cucumis sativus* L.). *Sci. Tot. Environ.* 714, 136879
- Zwiener, C., Richardson, S.D., De Marini, D.M., Grummt, T., Glauner, T., Frimmel, F.H., (2007). Drowning in disinfection byproducts? Assessing swimming pool water. *Environ. Sci. Technol.* 41, 363–372.

Korrespondenzadresse

Dr. Armin Zenker
Fachhochschule Nordwestschweiz
Hochschule für Life Sciences
Institut für Ecopreneurship
Hofackerstrasse 30
CH-4132 Muttenz
Schweiz
Tel.: +41 61 228 54 47